

第3章 章末問題 解答

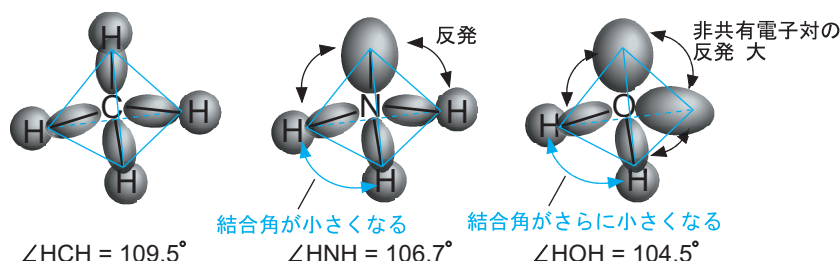
3.1

N 原子の $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道から形成された sp^3 混成軌道 4 つのうち 3 つが H 原子の $1s$ 軌道と NH 共有結合軌道をつくり、そこへ電子が 2 個ずつ入る。N 原子の最外殻電子は 5 個で、そのうち 3 個が NH 共有結合の形成に使われ、残りの 2 個が sp^3 混成軌道の 1 つに入り、非共有電子対を作る。したがって、 NH_3 分子の構造はメタン分子の C 原子を N 原子に置き換え、H 原子を 1 つ取り去ったような三角錐構造となる。

3.2

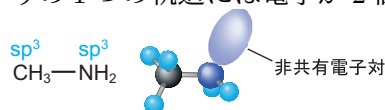
O 原子の $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道から形成された sp^3 混成軌道 4 つのうち 2 つが H 原子の $1s$ 軌道と OH 共有結合軌道をつくり、そこへ電子が 2 個ずつ入る。O 原子の最外殻電子は 6 個で、そのうち 2 個が NH 共有結合の形成に使われ、残りの 4 個が 2 つの sp^3 混成軌道に 2 個ずつ入り、非共有電子対を 2 組作る。したがって、 H_2O 分子の構造はメタン分子の C 原子を O 原子に置き換え、H 原子を 2 つ取り去ったような二等辺三角形構造となる。

(補足) メタン、アンモニア、水の各分子の混成軌道に基づいた共有結合軌道と非共有電子対の模式図を示した。メタン分子は正四面体になるが、アンモニア分子の非共有電子対は共有電子対 (σ 軌道) よりも空間的に広がり sp^3 混成軌道間の反発が大きくなるので、H-N-H 角がメタン分子の H-C-H 角 (109.5°) よりも少し小さく 106.7° になる。水分子では非共有電子対間の反発がさらに大きくなり、H-O-H 角は 104.5° とさらに小さくなるがわかっている。



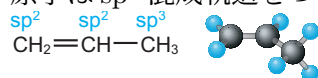
3.3

メチルアミン CH_3NH_2 分子の C 原子、N 原子とも sp^3 混成軌道をつくる。N 原子の 4 つの軌道のうち、1 つは C 原子と CN 共有結合をつくり、2 つが H 原子と 2 本の NH 共有結合をつくる。残りの 1 つの軌道には電子が 2 個入り、非共有電子対となる。



3.4

プロペン (プロピレン) 分子の 3 つの C 原子のうち、2 つの C 原子は sp^2 混成軌道をつくり、エチレン C_2H_4 分子のような構造をとる。エチレンの H 原子の 1 つが C 原子に置き換わる。この C 原子は sp^3 混成軌道をつくり、メチル CH_3 基となる。



3.5

$\mu = \delta r$ の関係から

$$\delta = \frac{\mu}{r} = \frac{2.76 \times 10^{-30} \text{ C m}}{141 \times 10^{-12} \text{ m}} = 1.96 \times 10^{-20} \text{ C}$$

である。完全なイオン結合の場合は電荷が電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ となるので、HBr 分子の場合について部分電荷と電気素量を比較すると

$$\frac{1.96 \times 10^{-20} \text{ C}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.122$$

となり、イオン性は 12.2% である。

3.6

波長 500 nm の光子 1 個のエネルギーは 1 章の章末問題 1.1 より、 $3.97 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。結合エネルギーが kJ mol^{-1} 単位で表されているので、光子のエネルギーも同じ単位つまり 1 mol あたりに換算すると

$$3.97 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、 I_2 の結合エネルギーよりも大きいことがわかる。したがって、 I_2 分子が波長 500 nm の光を吸収すると結合の解離は可能である。

3.7

波長と波数は逆比例の関係にあるので、波数 2349 cm^{-1} の光の波長 λ は

$$\lambda = \frac{1}{2349 \text{ cm}^{-1}} = 4.26 \times 10^{-4} \text{ cm} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ m} = 4.26 \mu\text{m}$$

である。

3.8

吸光度の定義 $\alpha = \varepsilon c l$ より、

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{c l} = \frac{0.3}{0.010 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.1 \text{ cm}} = 300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

が得られる。

3.9

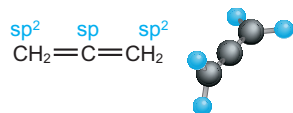
H_2 分子のレナード・ジョーンズパラメーターは、表 3.4 より $\varepsilon = 0.496 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\sigma = 283 \text{ pm}$ である。これらの数値と距離 $r = 740 \text{ pm}$ を (3-3) 式に代入すればよい。すると

$$V(r = 740 \text{ pm}) = 4 \times 0.496 \text{ kJ mol}^{-1} \left\{ \left(\frac{283 \text{ pm}}{740 \text{ pm}} \right)^{12} - \left(\frac{283 \text{ pm}}{740 \text{ pm}} \right)^6 \right\} = -6.19 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$$

が得られる。

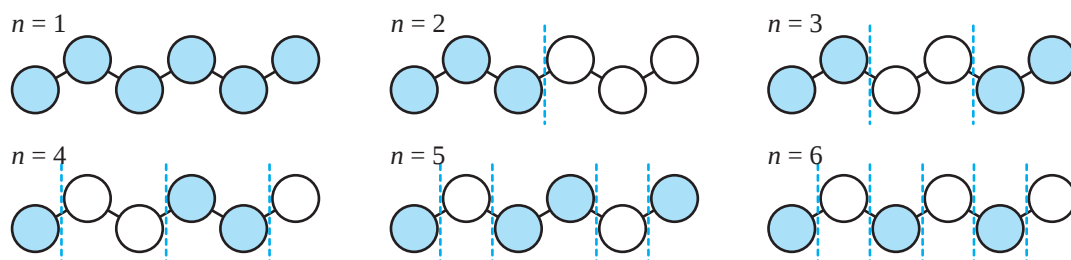
3.10

アレン C_3H_4 は下図に示したように、3つのC原子がつながっており、両端のC原子はそれぞれ sp^2 混成をとり、2つのCH結合を形成している。中央のC原子は sp^3 混成をとっており、2つの直交するp軌道を使って両端のC原子と二重結合を形成している。そのため、下図右に示したように両端の CH_2 の面が直交する構造になる。



3.11

1,3,5-ヘキサトリエンには3つの二重結合があり、その π 軌道は共役し、6個のC原子のp軌道から電子を1つずつ出し合い、共役した π 軌道に6個の電子が入った形式になる。共役した π 軌道の中の電子の運動は1次元箱の中の粒子の運動と同じように考えることができる。1次元箱の中の粒子の固有状態の波動関数は、基底状態では波動関数に節がなく、エネルギーが上がるにつれて1つずつ節が増えていく。1,3,5-ヘキサトリエンの π 軌道も同様に考えればよい。問題で与えられている1,3-ブタジエンの概略図を基にすると、1,3,5-ヘキサトリエンの場合は以下の図のようになる。



3.12

1次元箱の中の粒子の固有状態の準位エネルギーは

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

である。ここに電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、箱の長さとして $L = 556 \text{ pm} = 556 \times 10^{-12} \text{ m}$ 、プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ を代入すると

$$E_n = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (556 \times 10^{-12} \text{ m})^2} n^2 = (1.949 \times 10^{-19} \text{ J}) \times n^2$$

となる。 $n = 1$ から $n = 4$ までの準位エネルギーとして

$$E_1 = 1.95 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_2 = 7.80 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_3 = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad E_4 = 3.12 \times 10^{-18} \text{ J}$$

が得られる。

3.13

H₂O 分子全体の双極子モーメント μ と OH 結合部分の双極子モーメント (μ_{OH} とする。) は下図のような関係である。図より

$$\mu = 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{104.5^\circ}{2}\right)$$

であるので,

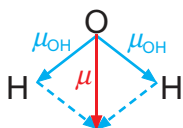
$$\mu_{\text{OH}} = \frac{\mu}{2 \cos(52.25^\circ)} = \frac{6.47 \times 10^{-30} \text{ C m}}{2 \times 0.6122} = 5.28 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

が求まる。

余弦定理を用いて,

$$|\mu|^2 = |\mu_{\text{OH}}|^2 + |\mu_{\text{OH}}|^2 - 2|\mu_{\text{OH}}| \times |\mu_{\text{OH}}| \cos(180^\circ - 104.5^\circ)$$

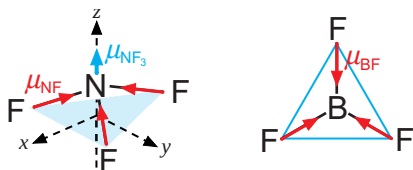
この関係から求めてもよい。



3.14

下図に示したように, NF₃ はアンモニア NH₃ と同様の三角錐構造になっている。分子全体の双極子モーメント μ_{NF_3} は 3 つの NF 結合部分の双極子モーメント μ_{NF} をベクトルの的に足して求めることができる。このとき, 図の xy 平面内の方向は μ_{NF} の xy 平面内の成分が打ち消しあって 0 となるが, z 方向の成分は 0 にはならず, 結果として μ_{NF_3} は z 方向のベクトルになる。

一方で, BF₃ は平面正三角形の構造をしているので, 3 つの BF 結合部分の双極子モーメント μ_{BF} をベクトルの的に足し合わせると, 成分どうしが打ち消しあって, $\mu_{\text{BF}_3} = 0$ となる。



3.15

ランベルト-ベールの法則

$$T = 10^{-\varepsilon c \ell}$$

より

$$c = -\frac{\log_{10} T}{\varepsilon \ell} = -\frac{\log_{10} 0.5}{(7.1 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times (0.10 \text{ cm})} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

となる。

3.16

章末問題 3.12 より 1,3-ブタジエンの HOMO と LUMO のエネルギーは

$$E_{\text{HOMO}} = 7.80 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_{\text{LUMO}} = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$$

であり、そのエネルギー差は

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J} - 7.80 \times 10^{-19} \text{ J} = 9.70 \times 10^{-19} \text{ J}$$

となり、実測の $9.15 \times 10^{-19} \text{ J}$ と近い値が得られる。この結果は、1,3-ブタジエンの共役した π 軌道を 1 次元箱の中の粒子の問題とみなして取り扱うことが妥当であることを示している。

3.17

最安定点を求めるためには、 $V(r)$ の 1 次微分が 0 になる点を求めればよい。

$$\frac{dV(r)}{dr} = 4\varepsilon \left\{ \frac{-12\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{-6\sigma^6}{r^7} \right\} = 0$$

この方程式を整理すると

$$6\sigma^6(-2\sigma^6 + r^6) = 0, \quad \therefore r_0 = (2)^{1/6}\sigma$$

が得られる。この $r_0 = (2)^{1/6}\sigma$ を再度 $V(r)$ に代入すると

$$V(r_0) = 4\varepsilon \left\{ \frac{\sigma^{12}}{4\sigma^{12}} - \frac{\sigma^6}{2\sigma^6} \right\} = -\varepsilon$$

となる。